



# Generación de especies oxidantes por métodos homogéneos y heterogéneos

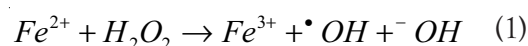
M. VILLANUEVA RODRÍGUEZ\*, ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ\*, J. M. PERALTA HERNÁNDEZ\*

**E**l agua es un elemento central en varias actividades sociales y económicas de la humanidad, en un ciclo cerrado, el cual se encuentra actualmente en crisis debido a la intensificación de las actividades industriales desde la mitad del siglo XIX, y a través del siglo XX, lo que ha causado inevitablemente una serie de problemas ambientales.<sup>1</sup> En este sentido, uno de los problemas más serios a los que actualmente nos enfrentamos es la creciente acumulación de compuestos contaminantes que se vierten en los cuerpos de agua y que, por lo tanto, provocan su contaminación. Los colorantes sintéticos tienen una alta persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación convencionales, como la oxidación química o los procesos biológicos, no siempre resultan eficientes para degradarlos.<sup>2</sup> En este sentido, en los últimos años se han estudiado con gran interés los procesos que involucran la generación de especies oxidantes, tanto por métodos homogéneos como heterogéneos, puesto que ofrecen resultados efectivos para solucionar problemas ambientales derivados de varios procesos industriales, entre ellos el de los colorantes.

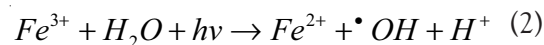
## Métodos homogéneos

El reactivo de Fenton es uno de los procesos avan-

zados de oxidación más utilizado para el tratamiento de contaminantes en solución acuosa, el cual se lleva a cabo mediante una mezcla de sales ferrosas ( $Fe^{2+}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), que da como resultado la generación de los radicales  $\cdot OH$ , de acuerdo con la siguiente reacción:<sup>3,5</sup>



La velocidad de generación de radicales OH mediante la reacción Fenton se ve ampliamente favorecida por la irradiación con luz ultravioleta (UV),<sup>6,8</sup> a este tipo de proceso fotoasistido se le conoce como sistema foto-Fenton, reacción 2.<sup>9</sup>



El efecto positivo de la irradiación sobre la producción de los  $\cdot OH$  se debe a que esta energía favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), a través de la fotorreducción de los iones férricos ( $Fe^{3+}$ ).<sup>10</sup>

## Métodos heterogéneos

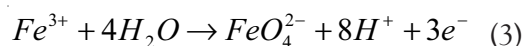
La electroquímica es una rama de la fisicoquímica, la cual juega un rol importante en varias áreas

\*Laboratorio de Vía Húmeda y Sol-Gel, FCQ-UANL.

de la ciencia y la tecnología, puesto que ofrece prometedores resultados para la solución de problemas ambientales. La principal ventaja es su compatibilidad con el medio ambiente, debido a que usa un reactivo limpio, el electrón.<sup>1</sup> En este sentido, la electrogeneración del ión ferrato [Fe(VI)], como especie oxidante, es otra alternativa en el tratamiento del agua.

### Generación electroquímica del ión ferrato [Fe(VI)]

Uno de los sistemas de oxidación que en los últimos años ha ganado el interés de la comunidad científica involucra el uso del hierro en su estado de oxidación +6, [Fe(VI)] como especie  $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ , conocido como ión ferrato, debido a sus nobles propiedades, como: alto poder de oxidación, reactividad selectiva, pero, sobre todo, que al descomponerse no genera subproductos tóxicos.<sup>11,12</sup> En medio ácido la electrogeneración del [Fe(VI)] se favorece de acuerdo con la siguiente reacción:



En este estudio se presentan los resultados obtenidos con respecto a la generación de especies oxidantes para llevar a cabo el tratamiento de compuestos orgánicos en medio acuoso con sistemas homogéneos y heterogéneos.

## Resultados

### Generación de especies oxidantes por métodos homogéneos para degradar azul de metileno (AM)<sup>13</sup>

Se simuló un agua residual, la cual se preparó como una disolución de 50 mg L<sup>-1</sup> del colorante azul de metileno (Aldrich). La remoción del color se evaluó mediante la disminución de la absorbancia a una  $\lambda=665$  nm, en un espectrofotómetro (Perkin Elmer/Lambda 12).

Los experimentos se desarrollaron en un reac-

tor de vidrio (V= 0.5 L) bajo agitación magnética constante. Las pruebas de oxidación mediante el sistema Fenton se llevaron a cabo probando diferentes concentraciones de sulfato ferroso (J.T. Baker), a saber:  $1 \times 10^{-3}$  M,  $2 \times 10^{-3}$  M y  $5 \times 10^{-3}$  M. En el caso del sistema foto-Fenton, la iluminación se realizó con una lámpara de mercurio a baja presión (UVP Inc), y longitud de onda constante de 365 nm. En ambos casos la concentración de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) añadida fue  $8.0 \times 10^{-3}$  M.

### Comparación de las eficiencias de decoloración entre el sistema Fenton y foto-Fenton

La comparación de la eficiencia entre el sistema Fenton y foto-Fenton se llevó a cabo siguiendo el modelo matemático propuesto en la siguiente ecuación:

$$\ln(C_0 / C_t) = k_1 t \quad (4)$$

Donde  $k_1$  es la constante aparente de primer orden,  $t$  es el tiempo de reacción, y  $C_0$  y  $C_t$  son los valores de la concentración del colorante inicial y a un determinado tiempo. Mediante una gráfica de  $\ln C_0/C_t$  vs.  $t$ , se calcularon las constantes de velocidad para cada una de las reacciones de decoloración llevadas a cabo con las diferentes concentraciones de hierro. Además, se calculó el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de cada reacción. Los resultados se presentan en la tabla I.

Los resultados expuestos en esta tabla indican claramente que las mejores condiciones para llevar a cabo el tratamiento del colorante sintético azul de metileno, para ambos sistemas, es cuando se adiciona al medio la concentración de  $2.0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Fe}^{2+}$ , manteniendo constante la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un valor de  $8.0 \times 10^{-3}$  M. Bajo estas condiciones, en el sistema Fenton se obtiene una  $k = 3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y  $t_{1/2} = 19.80$  min; sin embargo, cuando se trata a la solución con el sistema foto-Fenton (irradiación UV con una  $\lambda=365$  nm), la constante de velocidad es de

Tabla I. Comparación de la eficiencia entre los sistemas Fenton y foto-Fenton en la decoloración de AM.

Sistema Fenton		
Fe <sup>2+</sup> [M]	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
0.5 x 10 <sup>-3</sup>	3.0 x 10 <sup>-3</sup>	23.10
1.0 x 10 <sup>-3</sup>	1.4 x 10 <sup>-3</sup>	49.51
1.5 x 10 <sup>-3</sup>	2.3 x 10 <sup>-3</sup>	30.13
2.0 x 10 <sup>-3</sup>	3.5 x 10 <sup>-3</sup>	19.80
Sistema foto-Fenton		
Fe <sup>2+</sup> [M]	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
0.5 x 10 <sup>-3</sup>	3.6 x 10 <sup>-3</sup>	19.25
1.0 x 10 <sup>-3</sup>	4.1 x 10 <sup>-3</sup>	16.90
1.5 x 10 <sup>-3</sup>	2.0 x 10 <sup>-3</sup>	38.50
2.0 x 10 <sup>-3</sup>	7.2 x 10 <sup>-3</sup>	9.62

7.2 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> (dos veces mayor) y el t<sub>1/2</sub> = 9.62 min, también dos veces menor comparado con el sistema Fenton.

### Generación de especies oxidantes por métodos heterogéneos para degradar amarillo ácido 36 (Aa-36)<sup>14</sup>

La técnica electroquímica empleada en el desarrollo de este estudio fue la voltametría cíclica (VC), con la cual se llevaron a cabo los ensayos correspondientes para verificar la formación electroquímica del ión ferrato [Fe(VI)] en 40 mL de una solución 0.1 M de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), a diferentes velocidades de barrido, con un potenciostato/galvanostato Gamry/PCI 4750. El sistema consistió en una celda electroquímica de vidrio no dividida de tres electrodos. Como precursor de la formación del ión ferrato se utilizó sulfato ferroso en su forma de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (J.T. Baker). El electrodo de trabajo fue una superficie de diamante dopado con boro (DDB-Adamant-Technologies), como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino (Pt) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Además, se prepararon soluciones concentradas (40 mg/L) del colorante azo amarillo ácido 36 (Aa-36, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S), disuelto en el HClO<sub>4</sub>

0.1 M, y la decoloración de este compuesto por efecto del ión ferrato [Fe(VI)] electrogenerado se siguió mediante determinaciones espectroscópicas a una longitud de onda de 527 nm. Las pruebas para suministrar una concentración constante de ferrato y promover una decoloración más eficiente del colorante azo se realizaron con ayuda de un alimentador de corriente Minipa/MPL-1303, manteniendo un potencial constante de 2.5 V vs. Ag/AgCl sobre el electrodo de DDB, potencial al cual toma lugar la formación del ión ferrato [Fe(VI)], esto con base en los estudios de VC.

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos a partir de los estudios de VC para el análisis de la formación del ión ferrato [Fe(VI)] sobre el electrodo de DDB, en una solución 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, utilizando como precursor del ión ferrato 6 mM de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>).

En esta figura es evidente la aparición de tres señales claramente definidas: dos en la rama anódica (AI, AII) y una en la catódica (CI). Los picos AI/CI son los que corresponden al par redox Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, el pico AII que aparece entre 2.25-2.52 V, dependiendo de la velocidad de barrido, se asigna al proceso de oxidación del Fe<sup>3+</sup> a ferrato Fe<sup>6+</sup>, de acuerdo con lo propuesto en la reacción 3.

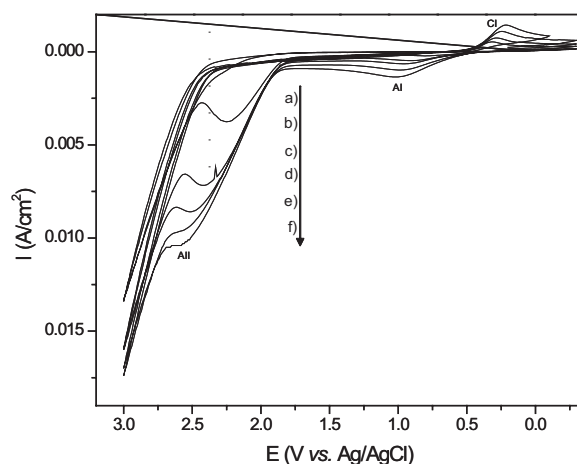


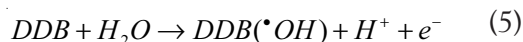
Fig. 1. VC llevada a cabo sobre el electrodo de DDB en: a) 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, y con 6 mM de FeSO<sub>4</sub> a diferentes velocidades de barrido: b) 10, c) 50, d) 100, e) 250, f) 00 mVs<sup>-1</sup>, respectivamente.

## Decoloración del Aa-36 por acción del ión ferrato [Fe(VI)]<sup>14</sup>

Una vez que se comprobó la electrogeneración del ión ferrato [Fe(VI)] mediante los estudios de VC, se procedió a evaluar la eficiencia de esta especie para decolorar 40 mg/L del colorante azo amarillo ácido 36. La electrogeneración del ión ferrato [Fe(VI)] se llevó a cabo bajo condiciones potencioestáticas, polarizando el ánodo de diamante dopado con boro a un potencial de 2.5 V *vs.* Ag/AgCl, valor elegido de acuerdo con los análisis de VC mostrados antes en la figura 1.

En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos en la decoloración del Aa-36, en la cual se probaron varias concentraciones de FeSO<sub>4</sub>, con el propósito de encontrar las mejores condiciones para llevar a cabo la disminución del color del compuesto orgánico modelo.

En la curva 2a se presenta el resultado que se obtuvo cuando se probó la incineración electroquímica (en ausencia de FeSO<sub>4</sub>) del Aa-36 por efecto de la formación de los radicales libres ·OH fisisorbidos sobre el electrodo de DDB, esto por efecto de la oxidación del agua, de acuerdo con el mecanismo propuesto en las siguientes reacciones:<sup>14</sup>



Mediante la incineración electroquímica se logró decolorar alrededor de 38% del Aa-36, después de 180 minutos de tratamiento, pero es evidente que bajo estas condiciones la mineralización del Aa-36 no se produce, y, por lo tanto, las reacciones 5 y 6 no se llevan a cabo completamente. Los resultados en los cuales se promueve la electrogeneración del ión ferrato [Fe(VI)] en presencia de FeSO<sub>4</sub> son los que se presentan en las curvas 2b a 2e. En este sentido, es importante notar el efecto contrario que tiene el incremento en la concentración del FeSO<sub>4</sub> sobre la eficiencia en la decoloración del Aa-36, pues mientras que con concentraciones bajas de 1 mM y 3 mM de FeSO<sub>4</sub> se obtienen decoloraciones de 93% y 88%, respectivamente (curva b y c), en 180 minutos de electrolisis. Cuando se ensayó con concentraciones altas del FeSO<sub>4</sub>, 6 mM y 12 mM, la eficiencia disminuyó considerablemente, se logró, para el primer caso, 68% de decoloración y, para el segundo, 57%; también después de 180 minutos de tratamiento (curvas d y e, respectivamente).

Con base en los resultados obtenidos de estos ensayos, en la figura 3 se muestra el mecanismo propuesto para llevar a cabo la electrooxidación de compuestos orgánicos con la generación simultánea del ión ferrato en el sistema, el cual estima varios pasos que se describen a continuación: a) la descarga del agua sobre el DDB para formar los radicales libres ·OH, b) la oxidación del compuesto orgánico mediante el radical libre previamente formado, c) generación del ión ferrato, d) oxidación de moléculas orgánicas por acción de la especie [Fe(VI)], e) regeneración electroquímica del par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, f) acción secuestrante del radical libre ·OH debido al exceso de la especie de hierro Fe<sup>2+</sup>, de acuerdo con lo que se propone en la reacción 7, la cual ya ha sido reportada por varios autores:<sup>14,17</sup>

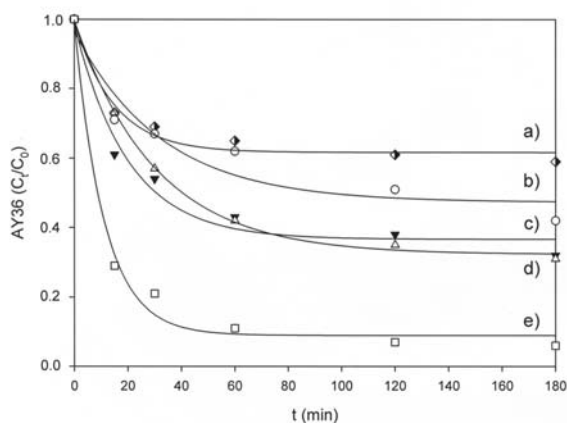
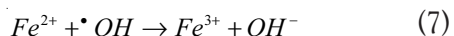


Fig. 2. Efecto de la concentración de FeSO<sub>4</sub> en la degradación de 40 mg/L de Aa-36 a través de la formación del ión ferrato [Fe(VI)] en 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, y potencial anódico de 2.5 V Ag/AgCl.



De esta forma, y con los resultados obtenidos en esta parte del estudio, es posible establecer que el efecto sinérgico entre el radical libre  $\cdot\text{OH}$  y el ión ferrato  $[\text{Fe(VI)}]$  puede ocurrir cuando existen las condiciones para que se eviten los pasos e) y f).

## Conclusiones

Con base en lo expuesto a lo largo de este trabajo, es posible observar que existen métodos sumamente eficientes para la destrucción de compuestos orgánicos en agua, los cuales se basan en la generación de especies oxidantes tanto por métodos homogéneos como heterogéneos. En este sentido, y para varios de estos procesos, se han establecido las condiciones más convenientes para que funcionen en forma exitosa en el tratamiento del agua. Asimismo, se han llevado a cabo intensos esfuerzos por establecer las rutas de degradación de varios de los contaminantes estudiados, entre éstos los colorantes sintéticos azo, puesto que, como se mencionó durante la exposición del presente documento, este tipo de contaminantes son de una gran variedad.

## Resumen

Los procesos convencionales que actualmente se utilizan para el tratamiento de aguas residuales son ineficientes. Y como solución a este problema, se estudió una gran variedad de alternativas con base en la generación de especies con potencial de oxidación suficientemente alto para degradar este tipo de compuestos. De forma cada vez más frecuente, se ha recurrido al uso de sistemas capaces de producir radicales libres, hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en solución, así como al ión ferrato  $[\text{Fe(VI)}]$ , especies sumamente oxidantes, no selectivas, que degradan la mayoría de los compuestos orgánicos, incluso transformándolos en  $\text{CO}_2$  y agua.

**Palabras clave:** PAO, Ión ferrato, Colorantes, Tratamiento de agua.

## Abstract

The conventional processes typically used for wastewater treatment generally tend to be inefficient. In this context, a wide variety of methods have been used in the past for organic compounds removal from water. However, currently, the sys-

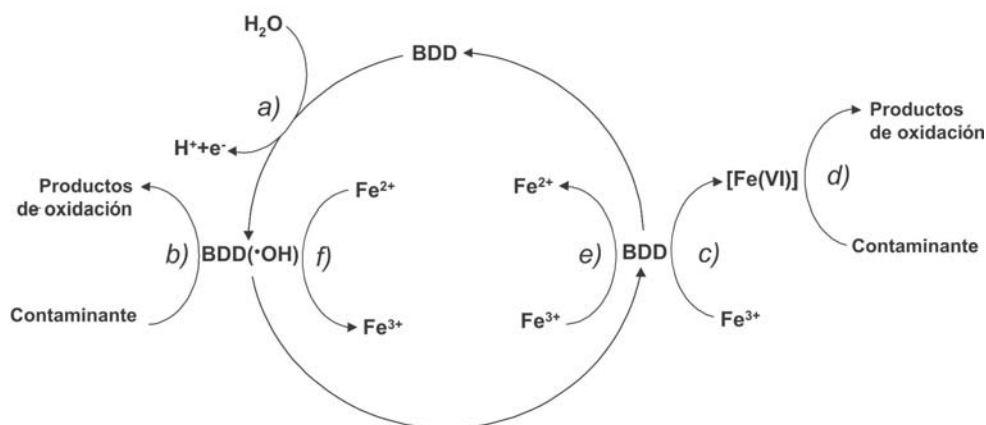


Fig. 3. Mecanismo propuesto para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos con la simultánea producción de radicales libres  $\cdot\text{OH}$  e ión ferrato  $[\text{Fe(VI)}]$ , en el mismo sistema, con electrodos de DDB.

tems that are based on generation of oxidizing species are the most attractive techniques in this topic. In this way, free hydroxyl radicals ( $\text{OH}$ ) and ferrate ion  $[\text{Fe(VI)}]$ , currently are non selective species which can degrade organic compounds to  $\text{CO}_2$  and water transformation.

**Keywords:** AOP, Ferrate ion, Dyes, Wastewater treatment.

## Referencias

1. D. Robert and S. Malato. *Sci. Total Environ.* 291, 85; (2002).
2. H. Kušič, A. Lončarić. Božić, N. Koprivanac. *Dyes and Pigments* 74, 380; (2007).
5. C. Walling. *Accounts Chem. Res.* 8, 125; (1975).
6. A. Safarzodeh-Amiri, J.R. Bolton and S.R. Cater. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18; (1996).
7. Y. Deng and J.D. Englehardt. *Water Res.* 40, 3683; (2006).
8. G. Rupert, R. Bauer and G. Heisler. *J. Photochem. and Photobio. A.* 73, 75; (1993).
9. H. Shemer, Y. Kaçar Kunukcu, K.G. Linden. *Chemosphere.* 63, 269; (2006).
10. A. Durán, J.M. Monteagudo and M. Mohedano. *Appl. Cat. B. Environ.* 65, 127; (2006).
11. R.G. Zepp, B. Faust and J. Hoigne. *Environ. Sci. Technol.* 26, 313; (1992).
12. B.C. Faust and J. Hoigne. *Atmos. Environ.* 24, 79; (1990).
13. Y. Lee, M. Cho, J. Y. Kim and J. Yoon. *J. Ind. Chem.* 1, 161; (2004).
14. Y.Y. Eng, V. K. Sharma, A. K. Ray. *Chemosphere.* 63, 1785; (2006).
15. D. Melgoza, A. Hernández-Ramírez and J. M. Peralta-Hernández. *Photochem. Photobiol. Sci.*, DOI: 10.1039/b817287k; (2009).
16. M. Villanueva-Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Erick R. Bandala, Marco A. Quiroz-Alfaro. *J. Haz. Mat.* doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.137; (2009).
17. J. De Laat, T.G. Le. *Appl. Cataly. B: Environ.* 66, 137; (2006).
18. H. Gallard; J., de Laat. *Environ. Science. Tech.* 32, 3273 ; (2000).
19. J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godínez. *Dyes and Pigments.* 76, 656; (2008).

*Recibido: 16 de agosto de 2009*

*Aceptado: 10 de septiembre de 2009*